

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## CARBON CLUSTER, RAW MATERIAL FOR PRODUCING THE SAME AND PRODUCTION OF THE SAME CARBON CLUSTER

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP9309711  
Veröffentlichungsdatum : 1997-12-02  
Erfinder : UKITA SHIGEYUKI; SOGABE TOSHIAKI  
Anmelder : TOYO TANSO KK  
Veröffentlichungsnummer : JP9309711  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP19960181239 19960621  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert)  
Klassifikationssymbol (IPC) : C01B31/02  
Klassifikationssymbol (EC) :  
Korrespondierende Patentschriften

### Bibliographische Daten

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new carbon cluster and a raw material for producing the carbon cluster and provide a method for producing the carbon cluster and further a method for extracting MC60 and MC70 .

SOLUTION: This new carbon cluster is the one having a composition of SrC60 and SrC70 . The carbon cluster is produced by adding a strontium compound such as strontium oxide to a carbonaceous raw material, using the resultant mixture as a raw material and carrying out the arc discharge, etc., thereof. MC60 and MC70 (M is a metal except Sr) are extracted from a soot containing both with aniline.

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank -- I2



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309711

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 01 B 31/02

識別記号

101

府内整理番号

F I

C 01 B 31/02

技術表示箇所

101Z

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-181239

(22)出願日 平成8年(1996)6月21日

(31)優先権主張番号 特願平8-90346

(32)優先日 平8(1996)3月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72)発明者 浮田 茂幸

香川県三豊郡大野原大字中姫2181-2 東

洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 曾我部 敏明

香川県三豊郡大野原大字中姫2181-2 東

洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(74)代理人 弁理士 梶 良之

(54)【発明の名称】 炭素クラスター、それを製造するための原料及びその炭素クラスターの製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、新規な炭素クラスター、この炭素クラスターを製造する原料及びその炭素クラスターの製造方法を提供し、かつMC<sub>60</sub>、MC<sub>70</sub>の抽出方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る新規な炭素クラスターは、SrC<sub>60</sub>、SrC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターである。この炭素クラスターは、炭素質原料に酸化ストロンチウム等のストロンチウム化合物を添加したものを原料とし、アーク放電等により製造するようにした。また、MC<sub>60</sub>、MC<sub>70</sub>（但し、MはSrを除く金属）を含むススより、アニリンを用いて抽出した。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ の組成を有することを特徴とする炭素クラスター。

【請求項2】 炭素質原料にストロンチウム化合物を添加したことを特徴とする  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ から成る又は  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ を含む炭素クラスターを製造するための原料。

【請求項3】 炭素質原料にストロンチウム化合物を添加した原料を用いて、 $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ から成る又は  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ を含む炭素クラスターを得ることを特徴とする炭素クラスターの製造方法。

【請求項4】  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ から成る又は  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ を含む炭素クラスターをアーク放電により製造することを特徴とする請求項3に記載の炭素クラスターの製造方法。

【請求項5】  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ から成る又は  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ を含む炭素クラスターをアニリンにより抽出することを特徴とする請求項3に記載の炭素クラスターの製造方法。

【請求項6】  $MC_{60}$ ,  $MC_{70}$ から成る又は  $MC_{60}$ ,  $MC_{70}$ を含む炭素クラスターをアニリンにより抽出することを特徴とする  $MC_{60}$ ,  $MC_{70}$ の組成を有する炭素クラスターの製造方法（但し、MはSrを以外の金属である。）。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な炭素クラスター、特に  $SrC_{60}$ ,  $SrC_{70}$ の組成を有する炭素クラスター、この炭素クラスターを製造するための原料及びその炭素クラスターを製造する方法に関するものであり、さらに  $MC_{60}$ ,  $MC_{70}$ の組成を有する炭素クラスターを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】炭素クラスターは、1985年、ライス大学のクロト（Kroto）とスモーリー（Smalley）らによって発見された  $C_{60}$  や  $C_{70}$  等のいわゆるフラーレン類を始めとして、これまでに各種の炭素クラスターが発見されており、世界中で炭素クラスターの物性や製造方法が盛んに研究されるようになってきた。例えば、ヘバードら（A. F. Hebard et al., Nature, 350, 600 (1991)）により、 $C_{60}$  薄膜にカリウム（K）をドーピングすれば、臨界温度  $T_c = 18$  K の超伝導体になることが発見され、また谷垣ら（K. Tanigaki et al., Nature, 352, 222 (1991)）により、 $Cs_2 RbC_{60}$  が  $T_c = 33$  K の超伝導体であることが報告されている。また、ある種の置換基を付加した  $C_{60}$ （水溶性）がヒト免疫不全ウイルス（HIV）の増殖を抑えることがフリードマンら（S. H. Friedmann et al., J. Am. Chem. So

c., 115, 6506 (1993) によって報告されている。

【0003】また、ヘテロ原子を含有した炭素クラスターの一種である、炭素クラスターのかごの中に金属原子を内包した金属内包クラスターは、超原子の典型であり、内包される元素や内包するクラスターの構造により、様々な物性を示すことが予想され、有益な特性が期待されている。期待される特性の一つとして、上述の超伝導性が挙げられ、金属をドーピングした炭素クラスターは大気中で不安定であることに対して、金属内包クラスターは大気中で比較的安定している。従って、金属内包クラスターで超伝導性を有するものが発見されれば、その意義は極めて大きい。その他、金属内包クラスターは、半導体材料、導電材料、磁性材料等の産業上かなり広い分野の用途が期待されている。

【0004】上記のように、現在、金属内包クラスターに対する関心は高く、各種の研究が盛んに進められている。例えば、スモーリーやチャイラ（R. E. Smalley, Y. Chai et al., J. Phys.

Chem., 95, 7564 (1991) による炭素クラスター  $C_{82}$  にランタン（La）原子を内包した  $La@C_{82}$ 、篠原や佐藤ら（H. Shinohara, H. Sato et al., J. Phys. Chem., 96, 3571 (1992) による炭素クラスター  $C_{82}$  にイットリウム（Y）原子を内包した  $Y@C_{82}$  又は  $Y_2@C_{82}$ 、同じく篠原や佐藤ら（H. Shinohara, H. Sato et al., Nature, 357, 52 (1992) による炭素クラスター  $C_{82}$  にスカンジウム（Sc）原子を内包した  $Sc@C_{82}$ ,  $Sc_2@C_{82}$ ,  $Sc_3@C_{82}$ 、ギランら（E. G. Gillian et al., J. Phys. Chem., 96, 6869 (1992) による炭素クラスター  $C_{82}$  にセリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）の各原子を内包した各種金属内包クラスターの生成の報告があり、炭素クラスター  $C_{82}$  や  $C_{84}$  の中に周期表III A族金属のほとんどが内包されることが知られている。これら各種金属内包炭素クラスター  $C_{82}$  や  $C_{84}$  は、 $La@C_{82}$ ,  $Y@C_{82}$ ,  $Gd@C_{82}$  を始めとして二硫化炭素、トルエン等の有機溶媒で抽出可能であり、分離、精製により単離され、その物性についての研究が進められつつある。

【0005】さらに近年、スモーリーやグオら（R. E. Smalley, T. Guo et al., Science, 257, 1661 (1992) により炭素クラスター  $C_{28}$  や  $C_{60}$  にウラン（U）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）原子を内包した  $U@C_{28}$ ,  $U@C_{60}$ ,  $Hf@C_{28}$ ,  $Zr@C_{28}$ ,  $Ti@C_{28}$  の生成が報告され、またスモーリーやワ

(3)

3

ンら〔R. E. Smalley, L. S. Wang et al., Z. Phys., D, 印刷中〕により、酸化カルシウム (CaO) を炭素に対して原子数比で 0.3 % 添加した炭素質原料を使用して、アーク放電にて Ca@C<sub>60</sub> が生成され、二硫化炭素で抽出可能であることが報告されている。また、田路ら〔田路和幸、高橋英志等、第 10 回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集、P150, 1996〕により、La@C<sub>60</sub>, Y@C<sub>60</sub>, Gd@C<sub>60</sub>, Ce@C<sub>60</sub>, Pr@C<sub>60</sub> などが生成されたことが報告されている。このように最近では、各種金属内包炭素クラスター M@C<sub>60</sub> が各種金属内包炭素クラスター M@C<sub>82</sub> に比べて種類は少ないものの、その生成は着実に確認され始めている。しかし、生成していても、溶媒により抽出できるものはこれまでに Ca@C<sub>60</sub> のみしか確認されておらず、溶媒で抽出可能な新規な金属内包炭素クラスター M@C<sub>60</sub> の生成、さらには既知の M@C<sub>60</sub> に対しても有効な溶媒抽出方法の実現が要望されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等も、従来から、炭素クラスター C<sub>60</sub>へのドーピングにより超伝導性が観測されることに着目して、種々のアルカリ金属やアルカリ土類金属について新素材となりうる金属内包炭素クラスターの生成、抽出を目的に銳意実験を行ってきたが、遂にストロンチウム (Sr) について所期の目的に達したものである。即ち、SrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub> の組成を有するストロンチウム原子含有炭素クラスターに対しても、今までにない新規な特性を有する化合物、新素材として期待されていたが、今までに SrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub> の生成は報告されておらず、期待される有益な特性を確かめることができなかった。そこで、本発明は、新規な炭素クラスターである SrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub> の組成を有するストロンチウム原子含有炭素クラスター、この炭素クラスターを製造するための原料及びその炭素クラスターの製造方法を提供することを目的とし、また同時に、これまでに発見された MC<sub>60</sub>, MC<sub>70</sub> の優れた抽出方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る炭素クラスターは、SrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub> の組成を有する炭素クラスターである。かかる炭素クラスターは、炭素質原料にストロンチウム化合物を添加した原料を用いれば製造できる。この炭素クラスターを製造する方法としては、従来から知られている炭素クラスターを製造する方法であれば良く、例えば炭素質材料から成る電極を原料としてこの電極間にアーク放電によって原料を蒸発させる方法（アーク放電方式）、炭素質原料に高電流を流して原料を蒸発させる方法（抵抗加熱方式）、レーザー照射によって原料を蒸発させる方法（レーザー蒸発方式）等がある。

4

【0008】本発明に係る炭素質原料とは、実質的に炭素から成り、その他製造上不可避の不純物元素、例えば、Si, Fe, V, Na, Al, Ni, Pb, Cr, Mg, Ti, S, P, N 等を含んでいてもよい。本発明は、このような炭素質原料に、炭酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム等の、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、シウ酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、アルキル化物、有機化合物などのストロンチウム化合物（但し、本発明では、ストロンチウム単体もストロンチウム化合物に含むものとする。）を一種又は二種以上混合して添加した原料を用いて、炭素クラスターを製造する。

【0009】そして、SrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub> を製造するための原料に存在するストロンチウムは、添加したストロンチウム化合物の形態として、又は原料炭素と化学結合した形態として存在していてもよい。但し、いずれの形態でも、原料に存在するストロンチウムは、その効果が均一に現れるようにするため、炭素とストロンチウムが均一に混在していることが好ましい。かかる原料としては、ストロンチウム化合物と炭素質粉との混合物や、それらを成形、さらにはそれを熱処理した材料が使用できる。また、成形体に限らず、粉末状であってもよい。

【0010】次に、本発明に係る原料の代表的な製造方法を以下に詳細に記述する。

【0011】ストロンチウム化合物としては、固体、液体又は気体状のものが挙げられる。固体のものを使用する場合は、ストロンチウム化合物を均一に混在させるため、平均粒径 0.1 μm ~ 1 mm の粉末又はその大きさに粉末化したものを使用することが好ましい。

【0012】炭素質粉を具体的に挙げると、ニードルコークス、レギュラーコークス、ピッチコークス、フリュードコークス、ギルソナイトコークス等の石油系や石炭系のか焼された又はか焼されていない各種コークス粉類、PAN 系やピッチ系等の各種炭素繊維粉、メソカーボンマイクロビーズやバルクメソフェーズ等の各種メソフェーズカーボン粉、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック等の各種カーボンブラック粉、各種ガラス状炭素粉、各種熱分解炭素粉、各種人造黒鉛粉及び各種天然黒鉛粉などの、従来から炭素材料の骨材として使用されているものが適応できる。また、燃焼すれば炭素質に変化するものなども使用可能である。これらの炭素質粉は、ストロンチウム化合物を均一に混合できるものにするため、平均粒径 0.1 μm ~ 1 mm の粉末又はその大きさに粉末化したものを用いることが好ましい。粉末化は、公知の方法で行えばよく、例えばハンマーミル、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機で行えばよい。

【0013】これらのストロンチウム化合物と炭素質粉とを結合させるものとして、必須のものではないが、炭素質粉が自己粘結性を有していない場合等には、コール

(4)

5

タールピッチや石油系ピッチ等の各種ピッチ類、フェノール樹脂やフラン樹脂等の各種合成樹脂などの接着作用を奏する結合剤を用いることが好ましい。これらの結合剤を用いると、ストロンチウム化合物と炭素質粉とが密着し易くなり、ストロンチウム化合物の添加による効果が発揮され易くなるからである。

【0014】ストロンチウム化合物、炭素質粉及び必要に応じて用いる結合剤の混合は、公知の方法で行えばよく、例えば、ワーナー型、パドル羽根型等の各種混合機で行い、また加熱ニーダーも併用するなどして、通常は100～250°C程度の温度で行うが、本発明はこれらの混合機や温度等の混合条件に特別の制約を受けるものでないことはもちろんである。

【0015】次いで、常法に従い、例えば、型押し成形、押し出し成形、振動型込み成形、冷間静水圧加圧成形及びホットプレス等の方法で成形し、ストロンチウム化合物、炭素質粉及び必要に応じて用いる結合剤の混合物又はその混合物を粉碎した二次粉を成形する。

【0016】かくして得られた成形体は、そのままでS r C60, S r C70を製造するための原料として使用できるが、強度が低いため、ストロンチウム化合物が揮散、蒸発しない程度の温度で熱処理を行い、強度を高めることが好ましい。通常は400～1500°Cで熱処理を行う。この熱処理により、結合剤は炭化してストロンチウム化合物や炭素質粉と渾然一体となってS r C60, S r C70を製造するための原料の一成分として機能し、さらには成形体の強度も高くなる。かかる熱処理は、単独炉、連続炉、トンネル炉等の加熱炉を用いるなどして常法に従い、成形体の酸化及び変形を防止するためのコークス粉やケイ砂等のパッキング材中に埋めたり、窒素ガスやアルゴンガス等の非酸化性雰囲気下で行う。

【0017】成形体は、この熱処理によって炭素質粉や結合剤に含まれる揮発分の揮散等によって気孔が多く形成され、強度や嵩密度が低下するため、必要に応じて各種ピッチ類等を成形体に含浸させてその気孔を塞ぎ、さらに再熱処理を行ってもよい。この含浸・再熱処理によって強度及び嵩密度を向上することができる。

【0018】一方、ストロンチウム化合物を人造黒鉛体や炭素成形体等の中に含浸し、必要に応じて加熱処理を施した材料も、原料として使用することができる。

【0019】成形体の場合において、原料炭素やストロンチウム化合物が粒子状のものを用いて成形体を製造する場合には、平均粒径が100μmを超えると、炭素クラスター製造時に蒸発しにくくなり、またスパッターによる粒子脱落が多くなり、効率低下を招く。さらに別の観点から見ると、成形体の強度低下を招き易くなり、歩留りも悪くなる。従って、粒子状のものを用いる場合には、平均粒径100μm以下の粉末で成形体を製造することが好ましい。

6

【0020】また、炭素質粉、ストロンチウム化合物及び結合剤には、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、その形態を問わず他の元素が存在していてもよい。

【0021】成形体の場合において、嵩密度が1.00Mg/m<sup>3</sup>未満であると、多孔質になってしまい使用の際に所定の位置に固定することが難しくなり、またスパッターによる粒子脱落も多くなる。さらには、単位体積当たりの材料量が少ないために、より多くの作業回数が必要とし、経済性も悪くなる。また、成形体の嵩密度が2.00Mg/m<sup>3</sup>を超えると、耐スボーリング性が劣化し、放電の際の熱衝撃によって亀裂が発生し易くなり、ひいては成形体の破損を生じさせる原因にもなる。従って、成形体の嵩密度は1.00～2.00Mg/m<sup>3</sup>であることが好ましい。

【0022】また、成形体の場合において、アーク放電方式によって炭素クラスターを製造する場合には、放電に耐え得る強度や耐熱衝撃性を保つ上で10MPa以上の曲げ強さが必要であり、これより低いと粒子脱落が生じ易くなる。それ故、成形体の曲げ強さは10MPa以上であることが好ましい。

【0023】このような成形体を、必要に応じて所望の形状に加工する。例えば、アーク放電方式や抵抗加熱方式用の原料とする場合には、柱状を始めとして様々な形状の成形体を製作・加工すればよい。

【0024】また、特開平6-80410号に記載の技術に代表されるように、微粉末状のものを炭素クラスター製造用原料とする場合には、ストロンチウム化合物と炭素質粉とを混合したものや、すでにストロンチウム化合物が材料中に存在している場合には、その材料を粉碎した粉末を用いれば足りる。

【0025】炭素クラスター製造用原料に添加するストロンチウム化合物の量は、炭素クラスター発生装置や発生方法によって適宜任意に調整すればよいが、ストロンチウムが炭素100質量部に対して10質量部を超えるとススの発生量がやや低下し始め、20質量部を超えるとスス発生量が著しく低下してしまう。一方、ストロンチウムが炭素100質量部に対して0.02質量部未満では、S r C60, S r C70炭素クラスターを多量に生成できず、ストロンチウム化合物添加の効果が現れにくくなる。従って、炭素100質量部に対して添加するストロンチウムとしては、0.02～20質量部、特に好ましくは0.2～10質量部になるようにストロンチウム化合物を添加することが好ましい。

【0026】このような原料を使用することに本発明の特徴があり、その原料には本発明の目的を阻害しない範囲であれば、その形態を問わず他の元素が存在していてもよい。また、原料の形状、炭素クラスターの製造方法、製造装置、圧力、雰囲気、相手電極材等の製造条件について特別の制約はない。

【0027】こうして、ストロンチウム化合物を添加し

50

(5)

7

た原料を用いて、アーク放電式、抵抗加熱式、レーザ蒸発式等により炭素クラスターを製造すると、ストロンチウム化合物からストロンチウム原子が分解される過程で、生成途中のC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>に含有され、SrC<sub>60</sub>、SrC<sub>70</sub>の炭素クラスターが生成されるものと思われる。

【0028】こうして得られたSrC<sub>60</sub>、SrC<sub>70</sub>炭素クラスターを含むスス、及び既知の方法によって得られたストロンチウム以外のMC<sub>60</sub>、MC<sub>70</sub>炭素クラスターを含むススをソックスレー抽出器を用いてアニリンで抽出し、高速液体クロマトグラフィー等で分離するなどして、SrC<sub>60</sub>、SrC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスター、及びストロンチウム以外のMC<sub>60</sub>、MC<sub>70</sub>炭素クラスターを得ることができる。なお、抽出溶媒としてアニリン以外にもベンゼン、トルエン、二硫化炭素等の溶媒についてその使用の可能性を試みたが、抽出は確認できなかった。

#### 【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0030】実施例1

人造黒鉛粉〔東洋炭素(株)製、灰分0.01質量%、平均粒径5~15μm〕100質量部に対し、酸化ストロンチウム(SrO)〔三津和化学薬品製、純度97%〕を平均粒径20μmに粉碎したもの3.24質量部、さらにメチルアルコールとフルフリルアルコールを若干量(約10質量部)加え、Z型ミキサーで混合後、ノボラックフェノール樹脂〔住友デュレス(株)製〕を約50質量部を加えてさらに混合した後、熱ロール(約100°C)で混合を完結させた。この混合物を平均粒径が30~60μmになるように二次粉碎した。この二次粉を圧力9.8MPaで室温にて金型成形を行い、成形体を得た。その後、鉄製サガーを用い詰め粉(炭素粉)中に成形体を詰め、800°Cで一時焼成を行った。さらに、真空中で1100°Cで熱処理を行った。得られた材料は、嵩密度1.5Mg/m<sup>3</sup>、曲げ強さ19MPa及び固有抵抗38μΩ·m(室温)であった。

【0031】この材料をアーク放電方式の製造装置の陽極電極棒として使用し、常法に従いアーク放電を行った。この際の放電電流及び電圧は80Aと25V、装置のチャンバー内はヘリウム雰囲気とし、その圧力は100Torrとした。このアーク放電により発生したススを回収した。さらに、回収したススをアニリンで抽出し、その抽出溶液をレーザー脱離飛行時間型(LD-TOF)質量分析計で調べた結果を図1に示す。

【0032】図1から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の他にSrC<sub>60</sub>に対応する質量数808の位置に、またSrC<sub>70</sub>に対応する質量数928の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、SrC<sub>60</sub>、SrC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが生成し、抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れていないことか

ら、それぞれストロンチウムを内包した炭素クラスターSr@C<sub>60</sub>、Sr@C<sub>70</sub>であると推測できる。

#### 【0033】実施例2

イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、セリウム( Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)のそれぞれの酸化物混合炭素棒を陽極電極として使用し、実施例1と同様の条件でアーク放電を行って発生したススをそれぞれ回収した。回収したススをアニリンによりそれぞれ抽出し、その抽出溶液をレーザー脱離飛行時間型(LD-TOF)質量分析計で調べた結果を図2~図9に示す。

【0034】図2から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>74</sub>、C<sub>76</sub>の他にYC<sub>60</sub>に対応する質量数809の位置に、またYC<sub>70</sub>に対応する質量数929の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、YC<sub>60</sub>、YC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れていないことから、それぞれイットリウムを内包した炭素クラスターY@C<sub>60</sub>、Y@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0035】図3から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の他にLaC<sub>60</sub>に対応する質量数859の位置に、またLaC<sub>70</sub>に対応する質量数979の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、LaC<sub>60</sub>、LaC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れないことから、それぞれランタンを内包した炭素クラスターLa@C<sub>60</sub>、La@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0036】図4から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の他にGdC<sub>60</sub>に対応する質量数877の位置に、またGdC<sub>70</sub>に対応する質量数997の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、GdC<sub>60</sub>、GdC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れないことから、それぞれガドリニウムを内包した炭素クラスターGd@C<sub>60</sub>、Gd@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0037】図5から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の他にCeC<sub>60</sub>に対応する質量数860の位置に、またCeC<sub>70</sub>に対応する質量数980の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、CeC<sub>60</sub>、CeC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れないことから、それぞれセリウムを内包した炭素クラスターCe@C<sub>60</sub>、Ce@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0038】図6から明らかなように、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>の他にPrC<sub>60</sub>に対応する質量数861の位置に、またPrC<sub>70</sub>に対応する質量数981の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、PrC<sub>60</sub>、PrC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れないことから、それ

(6)

9

それプラセオジウムを内包した炭素クラスター Pr@C<sub>60</sub>, Pr@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0039】図7から明らかなように、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>の他にN<sub>d</sub>C<sub>60</sub>に対応する質量数864の位置に、またN<sub>d</sub>C<sub>70</sub>に対応する質量数984の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、N<sub>d</sub>C<sub>60</sub>, N<sub>d</sub>C<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れていないことから、それぞれネオジウムを内包した炭素クラスターN<sub>d</sub>@C<sub>60</sub>, N<sub>d</sub>@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0040】図8から明らかなように、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>の他にB<sub>a</sub>C<sub>60</sub>に対応する質量数857の位置に、またB<sub>a</sub>C<sub>70</sub>に対応する質量数977の位置にそれぞれ強いピークが検出されたことから、B<sub>a</sub>C<sub>60</sub>, B<sub>a</sub>C<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れていないことから、それぞれバリウムを内包した炭素クラスターB<sub>a</sub>@C<sub>60</sub>, B<sub>a</sub>@C<sub>70</sub>であると推測できる。

【0041】図9から明らかなように、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>74</sub>, C<sub>78</sub>の他にCaC<sub>60</sub>に対応する質量数760の位置に強いピークが、またCaC<sub>70</sub>に対応する質量数880の位置に弱いピークが検出されたことから、CaC<sub>60</sub>, CaC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターが抽出されていることが確認できる。また、イオン化しても壊れていないことから、それぞれカルシウムを内包した炭素クラスターCa@C<sub>60</sub>, Ca@C<sub>70</sub>であると推測できる。

#### 【0042】比較例1

酸化ストロンチウムを用いないで、それ以外は実施例1記載の方法と同一方法で100%炭素質から成る材料を製造した。この材料を陽極電極棒として使用し、実施例1と同様の条件でアーク放電を行って発生したススを回収した。回収したススをLD-TOF質量分析計で調べた結果、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>等の従来の炭素クラスター以外には、何も検出できなかった。

#### 【0043】比較例2

イットリウム、ランタン、ガドリニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、バリウム、カルシウムのそれぞれの酸化物混合炭素棒を陽極電極として使用し、実施例1と同様の条件でアーク放電を行って発生したススをそれぞれ回収した。回収したススをベンゼン、トルエン、二硫化炭素の3種類の溶媒でそれぞれ抽出し、その抽出溶液をレーザー脱離飛行時間型(LD-TOF)質

(6)

10

量分析計で調べた結果、いずれもC<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>等のC<sub>n</sub>で表される炭素クラスターは検出されたが、MC<sub>60</sub>, MC<sub>70</sub>は検出できなかった。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明により、新規な炭素クラスターであるSrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub>の組成を有する炭素クラスターを提供することができる。また、この新規な炭素クラスターSrC<sub>60</sub>, SrC<sub>70</sub>, 及びMC<sub>60</sub>, MC<sub>70</sub>はアニリンを用いることにより効率よく抽出できるため、抽出後の一般的な精製、分離操作で容易に単離することができる。従って、本発明は、導電材料、半導体材料、超伝導材料、磁性材料などへの利用やその物性研究にとって非常に有益である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で発生したススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図2】実施例2の酸化イットリウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図3】実施例2の酸化ランタン混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図4】実施例2の酸化ガドリニウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図5】実施例2の酸化セリウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図6】実施例2の酸化プラセオジウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図7】実施例2の酸化ネオジウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

【図8】実施例2の酸化バリウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

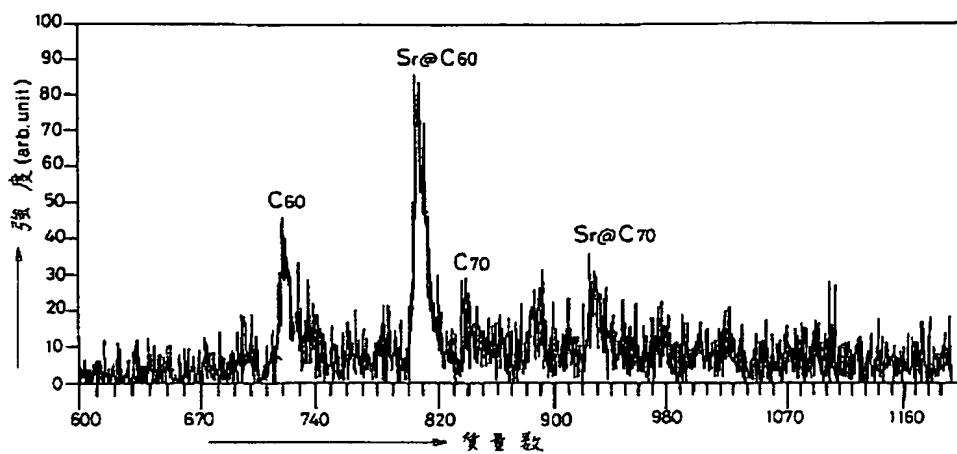
【図9】実施例2の酸化カルシウム混合炭素棒をアーク放電して得たススをアニリンで抽出したもののLD-TOF質量スペクトルの一部を示す図である。

30

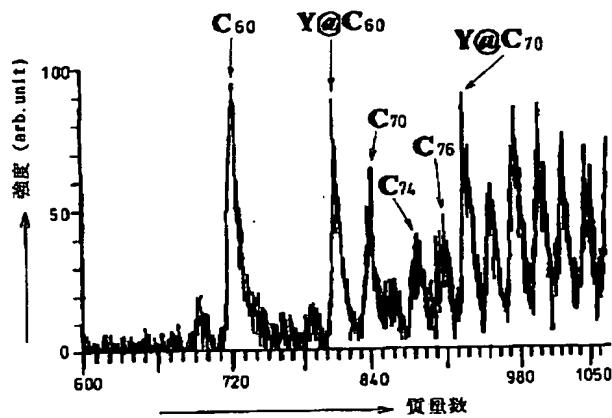
40

(7)

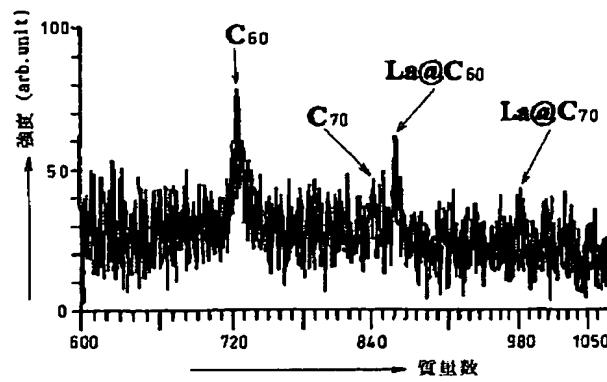
【図1】



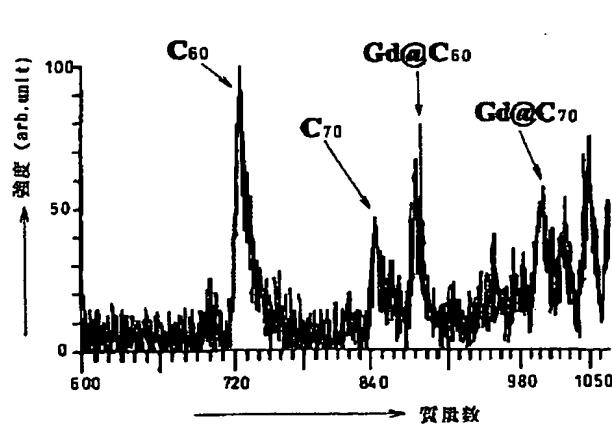
【図2】



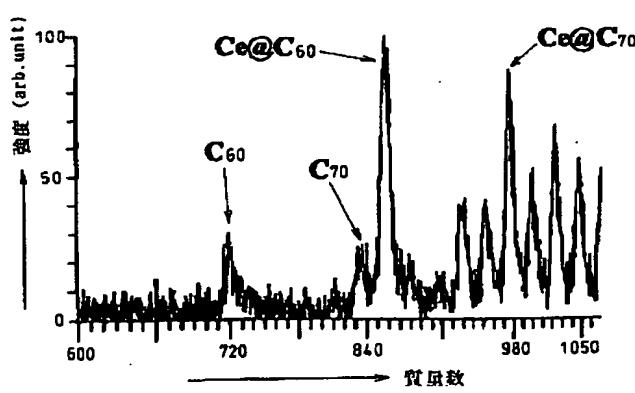
【図3】



【図4】

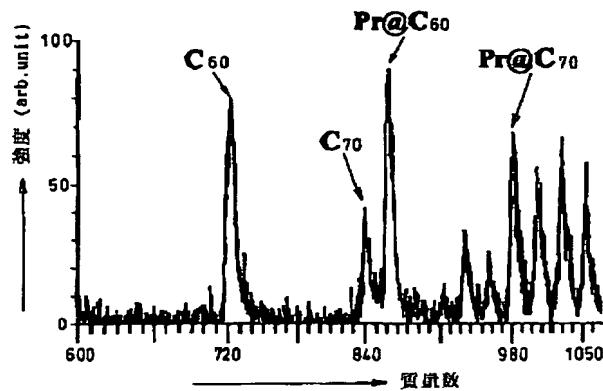


【図5】

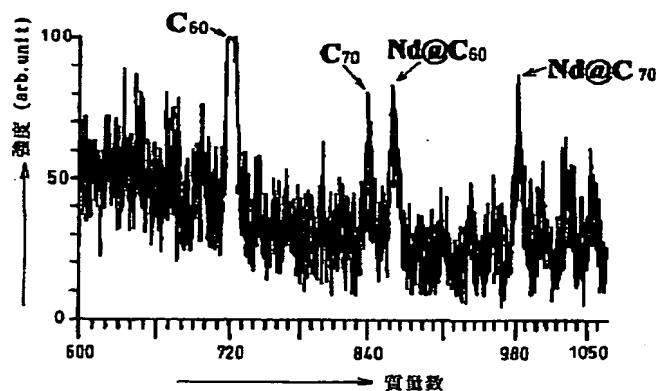


(8)

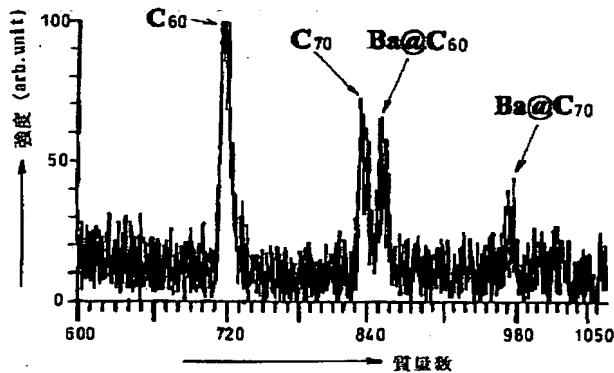
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

